

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322243

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08J 5/18

C08K 3/22

(21)Application number : 05-113353

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.05.1993

(72)Inventor : NIINUMADATE HIROSHI

AOYAMA MASATOSHI

SUZUKI MASARU

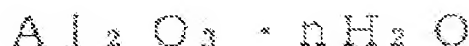
(54) POLYESTER COMPOSITION AND FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester compsn. which gives a film excellent esp. in resistances to abrasion and scratch by incorporating a specific particulate aluminum hydroxide into the compsn.

CONSTITUTION: A particulate aluminum hydroxide represented by the formula (wherein n is a positive number) having a secondary particle size lower than $1\mu\text{m}$ is incorporated into a polyester. Examples of the aluminum hydroxide are boehmite, pseudoboehmite, and diaspore.

The compsn. is prepd. by dispersing the aluminum hydroxide in a glycol used as a starting material of the polyester and adding the resulting slurry to the reaction system for producing the polyester or by mixing the aluminum hydroxide into a molten polyester. Pref. 0.01-10 pts.wt. the aluminum hydroxide is contained in 100 pts.wt. the polyester.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2884990

[Date of registration] 12.02.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

12.02.2003

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322243

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 22 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 07/02	K J R			
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
C 0 8 K 3/22				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-113353

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 5 月 14 日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 新沼 謙 浩

静岡県三島市 4845 番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 青山 雅 俊

静岡県三島市 4845 番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 鈴木 勝

静岡県三島市 4845 番地 東レ株式会社三島
工場内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物およびフィルム

(57) 【要約】

【構成】 2 次粒子径が 1 μ m 未満である水酸化アルミニウム粒子を含有してなるポリエステル組成物およびフィルム。

【効果】 フィルムに成形した場合、磁気記録媒体用途などにおいて耐摩耗性、耐スクラッチ性に優れている。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2次粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満である水酸化アルミニウム粒子を含有してなるポリエステル組成物。

【請求項2】 請求項1に記載されたポリエステル組成物からなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フィルム、繊維等の成形品を製造するためのポリエステル組成物に関するものであり、また、特に耐摩耗性および耐スクラッチ性（傷が付きにくい性質のことをいう）に優れたフィルムを得るのに適したポリエステル組成物およびフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】一般にポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは優れた力学特性、化学特性を有しており、フィルム、繊維などの成形品として広く用いられている。

【0003】しかしながら、ポリエステルは成形品に加工する際に、滑り性不足のため生産性が低下するという問題があった。このような問題を改善する方法として、従来よりポリエステル中に不活性粒子を分散せしめ、成形品の表面に凹凸を付与する方法が行われている。例えば、特開昭52-86471号公報では比表面積の規定された無機粒子、特開昭59-171623号公報では $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の球形のコロイダルシリカを用いる方法、特開平4-220454号では不活性粒子をリン化合物で処理する方法が提案されている。これらの方法は滑り性の問題解決には有効であるが、成形品とした場合には耐摩耗性、耐スクラッチ性を満足すべきレベルとすることができない。

【0004】成形品、例えば磁気テープ用フィルムの耐摩耗性が低い場合、磁気テープの製造工程中にフィルムの摩耗粉が発生しやすくなり、磁性層を塗布する工程で塗布抜けが生じ、その結果、磁気記録の抜け（ドロップ・アウト）などを引き起こす。また、磁気テープを使用する際は多くの場合、記録、再生機器などと接触しながら走行させるため、接触時に生じる摩耗粉が磁性体上に付着し、記録、再生時に磁気記録の抜け（ドロップ・アウト）を生じる。

【0005】そして成形品、例えば磁気テープ用フィルムの耐スクラッチ性が低い場合、磁気テープの製造工程中で異物が発生し、容易にフィルム表面上に傷を作り、その結果、磁気記録の抜け（ドロップ・アウト）などを引き起こしたり、磁気テープ高速走行時にフィルム表面に容易に傷を作る。

【0006】すなわち、磁気テープ用フィルムは、磁気テープ製造工程中においてもまた磁気テープとして使用する場合においても、滑り性とともな耐摩耗性、耐スクラッチ性を有することが必要である。

【0007】従来からこれらの問題を解決すべく、特殊な粒子を使用する方法や不活性粒子の表面処理の検討がなされており、例えば、前者では特開昭62-172031号公報（シリコン粒子）、特開平2-129230号公報（デルタ型酸化アルミニウム粒子）など、また後者については特開昭63-221158号公報や特開昭63-280763号公報（コロイダルシリカ粒子表面をグリコール基で改質する）、特開昭63-312345号公報（コロイダルシリカ粒子表面をカップリング剤で改質する）、特開昭62-235353号公報（炭酸カルシウム粒子をリン化合物で表面処理する）などが提案されている。また、コンデンサ用途などにおいても滑り特性の改良のために $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度の水酸化アルミニウム粒子等が提案されている（特開昭57-162721）が、これらの粒子を用いても、いまだ耐摩耗性、耐スクラッチ性の改良効果は不十分である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は前記した従来技術の欠点を解消し優れたフィルム、繊維等の成形品を得ることができるポリエステル組成物を提供することにある。また、特に耐摩耗性および耐スクラッチ性に優れているフィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、2次粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満である水酸化アルミニウム粒子を含有してなるポリエステル組成物およびフィルムによって達成できる。

【0010】本発明における水酸化アルミニウム粒子とは、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ n ：正数）の組成式で表される化合物からなる粒子であり、アルミニウム水酸化物、酸水酸化物、ゲル状水和物などとして知られている。本発明で用いることのできる水酸化アルミニウムは、結晶性のものとしてギブサイト、パイヤライト、ノルドストランドイト、ペーマイト、ダイアスポア、トーグイト等がある。その他、擬ペーマイト等の非晶質あるいは、結晶性の低いものであってもよい。これらの中でもペーマイト、擬ペーマイト、ダイアスポア等、熱的に安定なため好ましい。さらにペーマイトまたは擬ペーマイトの結晶からなる粒子は、耐スクラッチ性に非常に優れ特に好ましい。この理由は不明であるが、この結晶構造を有する粒子がポリエステルとの親和性が特に高いためではないかと考えられる。また、組成式中の水の量を示す n は0.2以上が好ましく0.8以上がさらに好ましい。

【0011】これらの水酸化アルミニウムの製造方法は、例えばボーキサイトからパイヤー法（アルミン酸ナトリウムの加水分解）によりギブサイトが得られ、さらに水熱処理によってペーマイトを得ることができる。また、ギブサイト、ペーマイト、ダイアスポア等は天然物としても得ることができる。擬ペーマイトは非晶質のア

(3)

ルミナゲルの加熱等の方法で得ることができる。

【0012】本発明の水酸化アルミニウム粒子は、単一種の結晶構造であってもよく、また二種以上の結晶構造の混合物であっても構わない。

【0013】水酸化アルミニウム粒子の形状は、球状、針状、繊維状、棒状、柱状、不定形など特に限定されないが、針状、繊維状、棒状、柱状のものは特に耐スクラッチ性が良好となり好ましい。粒子の大きさは、一次粒子の最大長さが $1\mu\text{m}$ 未満であることがフィルムにした時に粗大突起が生成しにくいため好ましく、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 未満である。また特に針状粒子の場合は、粒子の長軸が $1\mu\text{m}$ 未満好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 未満で、かつ長軸/短軸の軸比が3以上好ましくは5以上のものである（ここで長軸とは透過型電子顕微鏡で観察される粒子の平面図について、輪郭に接する最長間隔の二つの平行線間の長さ、短軸とは粒子の平面図について、輪郭に接し、長軸を決する平行線に直角方向の平行線間の長さを表す。）。

【0014】このような粒子はポリエステル中では凝集を引きおこしているが、フィルム中での該粒子の二次粒子径は、 $1.0\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 未満である。 $1.0\mu\text{m}$ を超えるとフィルム表面に粗大な突起が発生し耐割れ性が悪化するので好ましくない。

【0015】なお、ここでいう二次粒子径とは、透過型電子顕微鏡で粒子を1000倍観察した際の四相当平均径である。

【0016】水酸化アルミニウム粒子の含有量としては、ポリエステル100重量部に対して $0.01\sim 10$ 重量部が好ましく、さらには $0.1\sim 5$ 重量部が好ましい。

【0017】本発明におけるポリエステルとは、フィルムを成形し得るものならばどのようなものでもよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートあるいはポリエチレン-1,2-ビス（2-クロロフェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレートがあげられる。なかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが特に好ましい。

【0018】これらのポリエステルには、共重合成分として、アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオキシ化合物、p-（β-オキシエトキシ）安息香酸などのオキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体などを共重合してもかまわない。

【0019】また該ポリエステルには、本発明の目的を

阻害しない範囲内で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤等が含まれていてもよい。

【0020】本発明のポリエステル組成物は、例えば水酸化アルミニウム粒子をポリエステルの出発原料であるグリコールを溶媒として混合攪拌して分散スラリーとし、ポリエステルの反応系に添加する製造方法などで行うことができる。なお、この際の処理方法は攪拌によらずとも、例えば、超音波などによっても構わない。また、サンドグライングなどの媒体型ミルを用いても構わない。また、分散性およびポリエステルとの親和性を向上させるため、粒子スラリー等に、界面活性剤、アミン化合物、アンモニウム化合物、リン化合物、水溶性高分子等をあらかじめ添加してもよい。

【0021】ポリエステルへの配合にあたっては、上記した重合反応系に直接添加する方法以外にも、例えば、水酸化アルミニウム粒子を溶融状態のポリエステルへ練り込む方法などでも可能である。前者の重合反応系に添加する際の添加時期は任意であるが、エステル交換反応前から重縮合反応の減圧開始前までの間が好ましい。後者の練り込みの場合は、粒子を乾燥してポリエステルの練り込む方法でもスラリー状態で減圧しながら直接練り込む方法でも構わない。

【0022】本発明のポリエステルフィルムは例えば次のような方法によって製造することができる。

【0023】重合反応で得られたポリエステルのペレットを十分乾燥した後ただちに押出機に供給する。このペレットを $260\sim 350^\circ\text{C}$ で溶融し、ダイよりシート状に押し出しキャスティングロール上で冷却、固化させて未延伸フィルムを得る。次に、この未延伸フィルムを二軸延伸するのが好ましい。延伸方法としては逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法、あるいはこのように二軸に延伸したフィルムを再度延伸する方法などを用いてもよい。ポリエステルの組成にもよるが、磁気記録媒体用フィルムとして十分な弾性率を得るには最終的な延伸面積倍率（縦倍率×横倍率）を6倍以上とすることが好ましい。

【0024】またフィルムの熱収縮率を小さく保つため $150\sim 260^\circ\text{C}$ の温度範囲で $0.1\sim 60$ 秒程度の熱処理を行なうことが好ましい。

【0025】本発明のフィルムは、単層フィルムとして、また積層フィルムとしてでも用いられる。積層フィルムの場合、少なくとも一表面を構成するフィルムとして、本発明のフィルムを用いると、フィルム表面の耐摩耗性、耐スクラッチ性が良好となるので好ましい。フィルムの積層方法としては溶融共押出など公知の方法を用いることができる。

【0026】積層フィルムにおける一表面を構成する本発明のフィルム（以下、積層部ともいう）の厚さは、含有する水酸化アルミニウム粒子の二次粒子径に対して $0.1\sim 20$ 倍にすることが、フィルム表面の平滑性、易溶性が特に良好となり好ましい。

(4)

5

【0027】また、積層部の水酸化アルミニウム粒子の含有量は、0.01～10重量部が好ましく、特に0.1～5重量部が好ましい。

【0028】またさらに走行性などが要求される場合には、水酸化アルミニウム以外の無機粒子や有機粒子を併用することが好ましい。

【0029】このような粒子としては、バテライト、カルサイト、アラゴナイト等の結晶構造を有する天然または合成の炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、リン酸カルシウム、酸化ジルコニウムなどの無機粒子やシリコーンレジン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、スチレンーエチルビニルベンゼンージビニルベンゼン共重合体、エチルビニルベンゼンージビニルベンゼン共重合体などの架橋高分子粒子が挙げられる。

【0030】併用する粒子の大きさは、一次粒子径が0.01～3 μ mであることが好ましく、ポリエステル100重量部に対して0.001～5重量部含有することが好ましい。

【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。

【0032】(1) 水酸化アルミニウム粒子の一次粒子径の評価

水酸化アルミニウム粒子をコロジオン膜に固定し、透過型電子顕微鏡を用いて粒子を観察する。粒子1000個を測定し、その数平均径(μ m)を求めた。

【0033】(2) 水酸化アルミニウム粒子の二次粒子径の評価

フィルムから、0.2 μ m厚みの超薄切片にカットイング後、透過型電子顕微鏡で観察し、凝集状態の二次粒子1000個の円相当数平均径(μ m)で評価した。

【0034】(3) 固有粘度

25℃でオルトクロロフェノール中、25℃で測定した値である。

【0035】(4) フィルム平均表面粗さの評価

得られたポリエステル組成物を通常の方法で二軸延伸フィルムとし、JIS B 0601に準じサーフコム表面粗さ計を用い、針径2 μ m、荷重70mg、測定基準長0.25mm、カットオフ0.08mmの条件下で中心線平均粗さ(Ra)を測定した。

【0036】(5) 耐摩耗性

フィルムを細幅にスリットしたテープ状ロールを、ステンレス鋼SUS-304製ガイドロールに一定張力で高速、長時間擦り付け。ガイドロール表面に発生する白粉量によって次のようにランク付けした。

A級……白粉発生まったくなし

B級……白粉発生少量あり

C級……白粉発生やや多量あり

D級……白粉発生多量あり

6

【0037】(6) 耐スクラッチ性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものを、テープ走行性試験機を使用してガイドピン(表面粗さ: Raで0.1 μ m)上を走行させる(走行速度1.000m/分、走行回数15パス、巻き付け角60°、走行張力65g)。この時、フィルムに入った傷を顕微鏡で観察し、幅2.5 μ m以上の傷がテープ幅あたり2本未満はA級、2本以上3本未満はB級、3本以上10本未満はC級、10本以上はD級とした。

【0038】実施例1

一次粒子が針状で長軸50nm短軸5nmのベーマイト粒子を10重量部、エチレングリコール90重量部を含むスラリーを、常温下20分間超音波分散処理し、水酸化アルミニウム粒子/エチレングリコールスラリー

(A)を調製した。

【0039】他方、ジメチルテレフタレート100重量部、エチレングリコール64重量部に触媒として酢酸マグネシウム0.06重量部を加えてエステル交換反応を行った後、反応生成物に先に調製したスラリー(A)

と、触媒の三酸化アンチモン0.03重量部および耐熱安定剤としてトリメチルホスフェート0.03重量部を加え、重縮合反応を行い、ベーマイトとして3重量部含有する固有粘度0.615のポリエチレンテレフタレート組成物(Y)を得た。

【0040】このポリエチレンテレフタレート組成物(Y)と、(Y)と同様にして重合した平均粒子径0.5 μ mの合成炭酸カルシウム粒子を含む固有粘度0.620のポリエチレンテレフタレート組成物(Z)とを、チップブレンドした後、290℃で熔融、押し出しし、その後90℃で縦横それぞれ3倍に延伸し、さらにその後220℃で15秒間熱処理し、厚さ15 μ mのポリエチレンテレフタレート二軸延伸フィルムを得た。

【0041】このフィルムを評価したところ、透過型電子顕微鏡による二次粒子径は0.10 μ mであった。また、Ra=0.015 μ m、耐摩耗性評価A級、耐スクラッチ性評価A級であり、耐摩耗性、耐スクラッチ性に非常に優れたフィルムであった。

【0042】実施例2

ポリエチレンテレフタレート組成物中のベーマイト粒子の一次粒子径、二次粒子径、添加量などを変更し、合成炭酸カルシウム粒子の代わりにエチルベンゼンージビニルベンゼン共重合体を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの評価結果を表1に示した。このフィルムが良好な耐摩耗性、耐スクラッチ性を有していることがわかる。

【0043】実施例3

ベーマイト粒子の代わりに、一次粒子が針状で長軸100nm短軸8nmの擬ベーマイト粒子を用い実施例1と同様の方法でポリエチレンテレフタレート組成物(Y

(5)

7
 7)を得、二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの評価結果を表1に示した。このフィルムが良好な耐摩耗性、耐スクラッチ性を有していることがわかる。

【0044】実施例4

水酸化アルミニウム粒子を添加しない以外は、全く実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレート組成物(X)を得た。

【0045】実施例3のポリエチレンテレフタレート組成物(Y¹)と(Z)のブレンド物を(X)の上に溶融共押出して積層延伸フィルムを得た。このときの押出し温度は290℃とした。その後90℃で縦横にそれぞれ3倍に延伸し、さらにその後220℃で20秒間熱処理し、積層二軸延伸フィルムを得た。(X)、(Y¹)

8
 各層の厚みは、それぞれ12μm、0.7μmであった。

【0046】このフィルムを評価したところ、表1に示すようにRa=0.014μm、耐摩耗性評価A級、耐スクラッチ性評価A級であり、耐摩耗性、耐スクラッチ性に非常に優れたフィルムであった。

【0047】比較例1～2

粒子の種類を変更し、実施例1と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。これらのフィルムの評価結果を表2に示した。これらのフィルムは、耐摩耗性、耐スクラッチ性が満足できるフィルムではなかった。

【0048】

【表1】

16

(5)

【表2】

		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
棒 系		ペーサイト		ペーサイト		擬ペーサイト		擬ペーサイト	
形 状		針 状		針 状		針 状		針 状	
粒 子 (1)	一次粒子径 (μm)	長 軸	0.05	長 軸	0.2	長 軸	0.1	長 軸	0.1
		短 軸	0.005	短 軸	0.005	短 軸	0.008	短 軸	0.008
		軸 比	10	軸 比	40	軸 比	12.5	軸 比	12.5
		二次粒子径 (μm)	0.10	0.20	0.14	0.12	*		
	含有量 (wt%)	0.3	0.5	0.3	0.3	*			
粒 子 (2)	組 成	合成炭酸カルシウム		エチルビニルベンゼン— ジビニルベンゼン共重合体		合成炭酸カルシウム		合成炭酸カルシウム	
	一次粒子径 (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	含有量 (wt%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	*	
	Re (μm)	0.015	0.018	0.015	0.014	0.014	0.014		
	耐摩耗性	A 級	A 級	A 級	A 級	A 級	A 級	*	
特 性	耐スクラッチ性	A 級	A 級	A 級	A 級	A 級	A 級	*	

* 縦欄部での値

(7)

11		12	
		比較例 1	比較例 2
粒子 (1)	組成	酸化ケイ素	酸化チタン
	形状	球状	針状
	一次粒子径 (μm)	0.03	長軸 0.3 短軸 0.05 軸比 6
	二次粒子径 (μm)	0.15	1.5
	含有量 (wt%)	0.5	0.5
粒子 (2)	組成	合成炭酸カルシウム	合成炭酸カルシウム
	一次粒子径 (μm)	0.5	0.5
	含有量 (wt%)	0.05	0.05
フィルム	Ra (μm)	0.017	0.025
特性	耐摩耗性	D 級	C 級
	耐スクラッチ性	D 級	C 級

【0049】

【発明の効果】本発明のポリエステル組成物は、特定の水酸化アルミニウム粒子を含有し、フィルムとした場

合、耐摩耗性、耐スクラッチ性に優れた効果を発揮するため特に繰返し走行特性が要求される磁気テープ用途に適する。